

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-231670

(43)公開日 平成4年(1992)8月20日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

F 0 2 M 33/00

識別記号

庁内整理番号

C 8923-3G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-166159

(22)出願日 平成3年(1991)6月12日

(31)優先権主張番号 5 3 8 0 5 8

(32)優先日 1990年6月13日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 391019083

デュポン・カナダ・インコーポレーテッド  
DU PONT CANADA INCO  
RPORATED

カナダ国エル5エム2エイチ3・オンタリ  
オ・ミシソーガ・ストリートビル・ボツク  
ス 2200

(72)発明者 スチュアート・マーシャル・ネムサー  
アメリカ合衆国デラウェア州19803ウイル  
ミントン・ハンプトンロード325

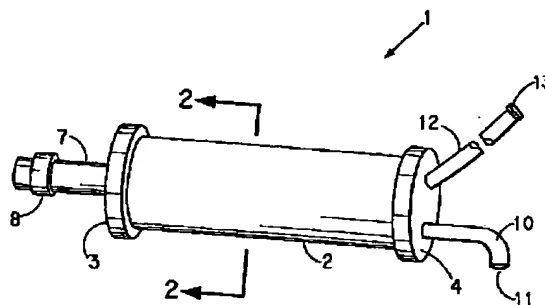
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉

(54)【発明の名称】 移動式機関用空気取入れシステム

(57)【要約】

【構成】 移動式燃焼機関用の空気取入れシステムが明らかにされる。この空気取入れシステムは、ペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーから形成された薄膜材を備え、薄膜材は少なくとも1.4:1の酸素/空素選択率を示す。薄膜材の透過部又は供給部のいずれかが移動式燃焼機関の燃焼区域と連通するようにされる。好ましくは、薄膜材は100 Barrer以上、特別には500 Barrerを越す酸素流束を持つ。

【効果】 この空気取入れシステムは、機関の作動モードに応じて、機関に酸素富化空気又は酸素減損空気のいずれかを提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性支持体上のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーのフィルム又は塗膜を備えた薄膜材を備え、前記薄膜材が少なくとも1.4:1の酸素/窒素選択率を示すことを特徴とする移動式燃焼機関用の空気取入れシステム。

【請求項2】 燃焼区域及び燃焼区域のための空気取入れシステムを備えた移動式燃焼機関にして、空気取入れシステムが多孔質支持体上のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーのフィルム又は塗膜を備えた酸素富化薄膜材を備え、前記薄膜材が少なくとも1.4:1の酸素/窒素選択率を示し、前記薄膜材が空気供給部と透過部とを有し透過部と供給部の一方が燃焼区域に連通していることを特徴とする移動式燃焼機関。

【請求項3】 燃焼区域と燃焼区域のための空気取入れシステムとを有する移動式燃焼機関の運転方法にして、空気の酸素富化された部分を薄膜材の透過側に薄膜材透過させる方式で空気取入れシステム内の酸素富化膜の供給側に空気を供給すること、及び次いで透過側と供給側の一方から移動式燃焼機関の燃焼区域に空気を供給することを含み、酸素富化膜は多孔質支持体上のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーのフィルム又は塗膜を備え、前記膜は少なくとも1.4:1の酸素/窒素選択率を示すことを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は移動式機関用の空気取入れシステム、特に自動車エンジン用空気取入れシステム、更に特に空気取入れ口内に入ってくる空気の酸素富化又は酸素減損を行う選択的透過可能な薄膜材を有する空気取入れシステムに関する。

【0002】酸素と窒素との混合物、例えば空気を含む気体混合物の富化及び/又は分離の方法は知られている。特に、ペルフルオロジオクソールのポリマーより形成された薄膜材が、エス・エム・ネムザー及びアイ・デー・ローマンの1990年12月27日付けPCT特許出願第W090/15662号に記述されている。これら出願は、ペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーより形成された多種の気体混合物の分離用の選択的透過可能な薄膜材を説明する。薄膜材は多孔質の支持体上のフィルム又は塗膜の形で、あるいは中空繊維の形で支持された薄膜材でよい。薄膜材は、有機成分の気体、例えば気体フルオロカーボン、又は揮発性有機気体の気体混合物をその他の気体から分離するために使用できる。更に、薄膜材は、酸素を含んだ多種の気体混合物の窒素からの分離、即ち空気中に含まれる酸素量の増大に使用することができる。

【0003】天然ガス燃焼における薄膜酸素富化の応用が、エス・ジー・キムラ及びダブリュー・アール・プロ

ウォールによりジャーナル・オブ・メンブレン・サイエンス、29(1986)69-77に記述されている。この論文は、酸素富化空気による燃焼がある応用例においては燃料消費を相当減少させること及び薄膜材の使用が酸素富化空気の製造に相当効果的な方法であることを述べている。天然ガス燃焼の際の消費量の低下を与えるシリコンベースの酸素富化用の薄膜材が作られ試験された。

【0004】消費者に送られる空気の酸素成分を増加させ又は低下させる装置が、エフ・ウォルフにより1981年3月11日付け欧州特許出願第0024718号に開示されている。制限された空間内、例えば乗用車の客室内にある空気を浄化する装置が、エム・ヤマモト他の1984年1月11日付け英国特許出願第2122103号に明らかにされている。

【0005】移動式燃焼機関用の自動車用空気取入れシステムは見出だされており、このシステムはペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーより構成された薄膜材で形成される。

【0006】従って、本発明は、ペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーより形成され少なくとも1.4:1の酸素/窒素選択率を示す薄膜材を備えた移動式燃焼機関用の空気取入れシステムを提供する。

【0007】空気取入れシステムの好ましい実施例では、薄膜材は空気供給部と透過部とを有し、前記透過部は移動式燃焼機関の燃焼区域と連通するようにされる。

【0008】本発明は、また、燃焼区域、及び燃焼区域のための空気取入れシステムを備え、空気取入れシステムはペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーより形成された酸素富化用の薄膜材を備え、前記薄膜材は少なくとも1.4:1の酸素/窒素選択率を示し、前記薄膜材が空気供給部、及び燃焼区域と連通している透過部を持っている移動式燃焼機関も提供する。

【0009】更に、本発明は、燃焼区域、燃焼区域のための空気取入れシステムを有し、空気取入れシステムはペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーより形成された酸素富化用の薄膜材を備え、前記薄膜材は少なくとも1.4:1の酸素/窒素選択率を示し、前記薄膜材は空気供給部及び透過部を有する移動式燃焼機関の運転方法にして、薄膜材の供給部に空気を供給し更に透過部から移動式燃焼機関の燃焼区域に酸素富化空気を供給し、前記透過部は好ましくは負圧の下で作動する方法を提供する。

【0010】本発明に好ましい実施例においては、薄膜材は100 Barrer以上の流束を持つ。

【0011】本発明の別の実施例においては、薄膜材は多数の中空繊維、特に空気取入れシステムが繊維の内部に連絡された中空繊維の形である。

【0012】本発明は添付図面を参照し説明される。

【0013】本発明の空気取入れシステムの一実施例が一般に番号1で図1に示される。空気取入れシステム1は、端部キャップ3と4とを有するシリンダー2より構成される。端部キャップ3はシリンダー2の入り口端であり、端部キャップ4はシリンダー2の出口端である。シリンダー2は多数の中空繊維(図示せず)で満たされる。

【0014】端部キャップ3には空気取入れ管7が取り付けられ、空気取入れ管7はこれと直列のフィルター8を持つ。フィルター8は、フィルター及び空気取入れ管7内に入る空気の流量を制御するバルブの形式であることが好都合である。空気取入れ管7には、吸入管内への空気の流入を容易にするために、ポンプ手段を取り付けることができる。

【0015】端部キャップ4は排出口11を持った第1の排出管10を持つ。端部キャップ4には、コネクター13が取り付けられた第2の出口管12も取り付けられる。コネクター13は、移動式燃焼機関(図示せず)の燃焼区域と連通する手段に取り付けられるようにされる。

【0016】入り口管7は、シリンダー2の内部に置かれた中空繊維の内部と連絡され連通するようにすることができる。この場合、第1の出口管10もまた中空繊維の内部に連結され連通され、第2の出口管12は繊維の外側に連絡され連通される。あるいは、入り口管7がシリンダー2の内部に置かれた中空繊維の外側と連絡され連通し、出口管が上述とは逆の方法で連絡される。従って、図1に示された空気取入れシステム1は、中空繊維の内部と連通するか又は中空繊維の外側を通過し、これにより出口管に連絡する入り口管7を持つことができる。

【0017】図2は、断面で示された多数の中空繊維20のあるシリンダー2の断面をで示す。入り口管7も示される。

【0018】図1及び2において、薄膜材は中空繊維であるとして示される。これは薄膜材の好ましい形状であると考えられるがその他の形状を使用することもできる。例えば、薄膜材を螺旋状カートリッジの形式を含んだフィルム又は塗膜の形の薄膜材とすることができ、更に薄膜材をいわゆる一体式薄膜材、非対象薄膜材及び複合薄膜材を含んだ当業者に公知の構造のものとすることができる。薄膜材は、これを通る気体移動量を最大にするために、薄く、好ましくは厚さ0.01mm以下、特別には0.001mm以下にすべきである。複合薄膜材の場合は、かかる厚さは非晶質ポリマーの層又は塗膜の厚さと考えられる。

【0019】運転の際は、空気は空気入り口管7を通過して供給され、入り口管7の連結方法に応じて中空繊維20を通過し又はその外側を通り、即ち薄膜材の供給側を通り、第1の出口10を通過して出る。酸素は、透過側の

空気が酸素に富むように、薄膜材、即ち中空繊維を通過することが好ましい。中空繊維薄膜材の透過側は、例えば移動式燃焼機関の燃焼区域に連結され、通常は部分的な負圧下で作動する。透過域は燃焼区域に対するただ一つの酸素源であるが、追加の酸素源、例えば燃焼区域と連通する空気を持つことが好ましい。特に、燃焼機関の瞬間的な酸素の要求に基づいて空気の追加量を調整するために、適切な弁手段を使用することができる。

【0020】図1は、入り口空気と酸素富化された出口空気とが同方向に流れる場合を示す。しかし、富化空気の出口、即ち第2の出口管12をシリンダー2の入り口管7と同じ端部に置くことにより、入り口空気と富化された出口空気とを反対方向に流すこともできる。また、第2の出口管12を端部キャップ3とキャップ4との間に置くこともできる。

【0021】本発明は、特に空気の酸素富化、及び移動式燃焼機関への酸素富化空気の供給を参照し説明されたが、本発明は空気中の酸素量の減損及び移動式燃焼機関への酸素減損空気の供給に使用しうることを理解すべきである。上述の本発明の作動においては、薄膜材の透過側からの酸素に富んだ空気が燃焼機関に供給される。酸素減損空気を使用すべきであるならば、薄膜材の透過側からの空気が燃焼機関に供給されるであろう。酸素富化空気と酸素減損空気の両者は、異なった機関及び機関の異なった作動の様相における燃焼機関の運転に使用できる。

【0022】酸素富化空気の使用は、炭化水素の排出レベルの低減は期待できるが、ガソリン機関及びディーゼル機関の両者におけるNOX排出レベルを上昇させる。反対に、酸素減損空気の使用は、炭化水素の排出レベルを増加させるが、ガソリン機関及びディーゼル機関の両者のNOX排出レベルを低下させる。更に、酸素富化空気により、比制動出力の増加、及びガソリン機関の触媒コンバーターの作動率の改善又は増加が期待されるであろう。しかし、酸素を富化又は減損させた空気の使用による排出の増加は、環境に対する不必要な損失であることを理解すべきである。何故ならば、例えば、これは考慮すべき総排出であってある特定の物質ではないこと、及び排出を減少させるために別の方法を取りうるこのためである。

【0023】選択的透過可能な薄膜材は、ペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーより形成される。実施例においては、ポリマーはペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールのホモポリマーである。別の実施例においては、ポリマーは、ペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールのコポリマーであり、更にテトラフルオロエチレン、ペルフルオロメチルビニルエーテル、弗化ビニリデン及びクロロトリフルオロエチレンよりなるグループから選定された少なくとも1種のモノマーを捕足量だけ含んでいる。

5

一つの好ましい実施例においては、ポリマーは、ペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソール、及び補足量のテトラフルオロエチレンを含んだジポリマーであり、特にペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの65-99モル%を含んだポリマーである。非晶質ポリマーは、好ましくは少なくとも140℃、より好ましくは少なくとも180℃のガラス転位温度を持つ。ガラス転位温度(Tg)は当業者により知られており、ポリマーが脆いガラス状態からゴム状又はプラスチック状に変化する温度である。ジポリマーの例は、イー・エヌ・スクワイヤーの米国特許第4754009号に更に詳細に記述されている。

【0024】非晶質ポリマーのガラス転位温度は薄膜材の実際のポリマー、特にテトラフルオロエチレン又は又は存在するその他のコポリマーの量により変化するであろう。Tgの例は、前述のイー・エヌ・スクワイヤーの米国特許第4754009号の図1において、少量のテトラフルオロエチレンモノマーを有するテトラフルオロエチレンのジポリマーに対する約260℃から、少なくとも60モル%のテトラフルオロエチレンを含んだジポリマーに対する100℃以下の範囲として示される。本発明の薄膜材は、特にペルフルオロジオクソールポリマーの多能的な処理性能を参照して当業者に知られた方法により製造しうる。これらの方法は、溶剤及び熔融フィルム casting 及び繊維 casting 法、並びに被覆技術を含む。

【0025】空気取入れシステムに供給される気体混合物は、通常は空気、特に周囲空気である。本発明の空気取入れシステムに使用される薄膜材は、ある実施例では100℃以上の温度を含んだ高温で使用できる。空気取入れシステムは、90℃までの特別な高温、及び特に50℃までの温度で作動できる。かかる温度は、例えば吸入空気と燃焼機関からの排出ガスとの熱交換の際に到達することがある。しかし、薄膜材は、これを形成するために使用される非晶質ポリマーのガラス転位温度以下、特にガラス転位温度より少なくとも30deg低温で使用するべきである。これらの性能は自動車の最終使用に対する通常の運転要求を越える。好ましい実施例においては、ガラス転位温度は少なくとも140℃であり、特別には少なくとも180℃である。本発明の方法は、比較的低い温度、例えば0℃以下で作動することができる。

【0026】気体混合物は多種の源から発生する。例えば、気体混合物は、空気、あるいは例えば本発明の方法を使用して酸素が富化又は減損された空気から誘導された混合物とすることができる。

【0027】以下例示されるように、酸素と窒素とは、酸素が窒素より選択的に大きな流速で通過しながら、選択的透過可能な薄膜材を通過する傾向があることが好ましい。本発明の好ましい実施例においては、薄膜材は、酸素に対して少なくとも100 Barrer、特別には少なくとも200 Barrer、更に好ましくは少なくとも500 Barr

6

erの透過率を持つ。薄膜材は、窒素より少なくとも1.7:1以上の酸素の選択率を有することが好ましい。

【0028】本発明に関してここに説明されたペルフルオロジオクソール薄膜材は、酸素富化空気又は酸素減損空気の供給用の、ガソリン機関及びディーゼル機関両者を含んだ移動式燃焼機関用の空気取入れシステムのための優れた薄膜材料であると期待される。ここに説明された薄膜材を使用した空気取入れシステムの好ましい実施例においては、(燃焼機関と連通する管又はその他の手段を含んだ)空気取入れシステムは、好ましくは56000cm<sup>3</sup>以下、特別には28000cm<sup>3</sup>以下、より好ましくは14000cm<sup>3</sup>以下の体積である。更に、薄膜材の表面積は、好ましくは460m<sup>2</sup>以下、より好ましくは230m<sup>2</sup>以下であり、実施例においては表面積は140m<sup>2</sup>以下、特別には90m<sup>2</sup>以下である。

【0029】実施例においては、本発明の空気取入れシステムは、燃焼の強化のために、酸素23-35%、特別には酸素23-27%を含んだ酸素富化空気を提供するであろう。以下の例は、ここに説明の薄膜材が比較的低い選択率において極めて高い気体透過率を現したことを示す。かかる透過特性はここに説明された最終使用に対して適切である。別の実施例においては、空気取入れシステムは酸素21%以下、例えば酸素6-19%、特別には酸素15-19%を含んだ酸素減損空気を提供するであろう。

【0030】以下の実施例I-IVにおいては、ペルフルオロジオクソールポリマーの気体透過率が密なフィルム膜の試料を使用して測定された。試料は円盤に切断され、吸気室及び透気室を形成するように透過セル内に取り付けられた。後者は低温で作動させた。

【0031】空気分離試験中は、供給流は圧縮空気であり、これは一定の供給流を確実に構成するのに十分な大きさの流量で供給された。透過され酸素の富化された空気は大気圧で取り出された。透過流量は、校正されたピュレット内の石鹸の泡の体積変化により測定され、透過物の組成はガスクロマトグラフィーにより決定された。大部分の単一気体透過試験において、供給気体は21kPaから3500kPaの範囲の圧力で供給された。

【0032】幾つかの低圧の試験においては、透過気体の流量は、一定容積の空気を抜いた室内の圧力の上昇速度の測定により決定された。気体に対するポリマーの透過率は空気の抜かれた室の容積及び薄膜材の厚さと表面積から決定された。

【0033】本発明は、以下例示により説明される。

【0034】

【実施例】実施例I

厚さ0.25mmの薄膜材が、ガラス転位温度253℃のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソール及びテトラフルオロエチレンのジポリマーより熔融プレスされた。

【0035】上述の透過試験法を使用した単一気体及び混合気体の透過試験においては、このフィルムは空気の成分に対して極めて高い透過率、即ち酸素の関しては990 Barrer、窒素に対しては490 Barrerを示した。\*

$$\text{Barrer} = 10^{-10} [\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}] / [\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$$

更に、酸素と窒素の透過率は、供給圧力の関数ではなく、また膜厚の関数でもないことが見出された。

#### 【0037】実施例II

薄膜材が、ガラス転位温度166℃のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソール及びテトラフルオロエチレンのジポリマーより、熔融プレス及び溶剤鋳造技術を使用して作られた。熔融プレスされたフィルムは厚さ0.25mmであり、溶剤鋳造フィルムの厚さは0.025mmである。

【0038】溶剤鋳造フィルムは、(FC-75内の15重量%のジポリマー(FC-75は3M社より発売の※

\* Barrerは、次式で定義される。

【0036】

【数1】

※市販溶剤の商品名であり、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン))溶液より形成された。厚さ0.38mmの膜が溶剤よりガラス板上に形成され、溶剤はゆっくりと蒸発するようにされた。得られたジポリマーの乾燥膜の厚さは0.025mmであった。

【0039】このフィルムが上述の手順を使用して空気及び窒素を用いた単一気体透過試験を受けた。得られた結果は表IIに要約される。

【0040】透過の結果が表IIに要約される。

【0041】

【表1】

表 II

気体	膜厚	供給圧力	透過率
O <sub>2</sub>	0.250mm	3.55MPa空気	350 Barrer
O <sub>2</sub>	0.025mm	0.79MPa空気	340 Barrer
N <sub>2</sub>	0.250mm	3.55MPa空気	130 Barrer
N <sub>2</sub>	0.025mm	0.79MPa空気	130 Barrer

この結果は、酸素及び窒素に対しては、得られた透過率の結果に対する膜厚の明らかな影響がないことを示す。

【0042】この結果は、また、この例のジポリマーが実施例Iのジポリマーよりも透過率の低いことを示す。後者は高濃度のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールを持つ。しかし、空気の成分に対する透過率はなお充分に高く、ポリテトラフルオロエチレンよりも少なくとも2桁大きい。

#### ★【0043】実施例III

厚さ0.25mmの膜が、ガラス転位温度(Tg)のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソール及び異なったジオクソール含量のテトラフルオロエチレンの3種類のジポリマーより熔融プレスされた。供給流圧力が700-3500kPaの空気を使用した空気透過試験の結果の平均が表IIIに与えられる。

【0044】

【表2】

表 III

ジオクソール (モル%)	Tg	酸素に対する 透過率	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> の 選択率
66	166℃	340 Barrer	2.6
76	203℃	380 Barrer	2.3
86	253℃	990 Barrer	2.05

空気分離試験においては、これらジポリマー膜はO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>の極めて高い透過率を示した。Tg温度が最低のジポリマーから作られた膜は最高のO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択率を示し、一方、Tg温度が最高のジポリマーから作られた膜は最高のO<sub>2</sub>透過率と最低のO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択率を持つ。比較して、ガラス状ポリマーから形成された市販の空気分離膜は、より選択率は大きい酸素に対する流束がかなり小さく、O<sub>2</sub>の透過率は約1.3 Barrer(ポリスルホン)から30 Barrer(ポリ4-メチルペンテン)の範囲であるのが普通である。非常に小さな比率の公知の膜又はフィルムは、酸素に対して100 Barrerを越す透過

率を示す。また、表IIIの結果は、本発明の膜を透過特性の範囲に作りうることも示す。

#### 【0045】実施例IV

実施例IIIに説明されたTgの高いジポリマーの膜材から作られた膜を使用して単一気体の透過試験を行った。多数の異種の気体が試験された。比較として、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)より形成された膜でも試験を行った。

【0046】一般に350-1750kPaの範囲の圧力の下で多くの透過測定が行なわれ、この圧力範囲においては、表IVに表示された気体の透過率は圧力のわずか

な関数でしかないことが理解された。

【0047】得られた結果は表IVに与えられる。

【0048】

【表3】

表 IV

気体	透過率	
	ジポリマー	PTFE
O <sub>2</sub>	990 Barrer	4.2 Barrer
N <sub>2</sub>	490 Barrer	1.4 Barrer

得られた結果は、本発明の膜で大きな透過率を得られることを示す。ジポリマー及びポリテトラフルオロエチレンの膜により示された選択率は小さく、ガラス状、非ゴム状のポリマーの比較的典型的なものであると信じられるが、ジポリマー膜は、比較して非常に大きな透過率を示す。

【0049】実施例V

温度制御された水槽内の水中に沈めた透過セルを使用して透過の測定が行なわれた。透過セルからの透過物は、透過物の組成を測定するためにガスクロマトグラフィーの試料採取用バブルを通り、次いで透過物の流量を測定するために石炭膜の細管に送られる。気体混合物の濃度は、スペクトラ・フィジックス・インテグレーター型式SP4400に先行するエッチピー・ガス・クロマトグラフィー型式5700Aにより測定された。圧力及び圧力低下はセル内で測定される。

【0050】膜は多孔性焼結体(孔径15-20ミクロン)上に置かれ、2個のテフロン(商品名)リングを使用して正しい位置に保持される。物質移動のための有効膜面積は9.62cm<sup>2</sup>(直径3.5cm)であった。

【0051】気体混合物が試験されるときは、供給濃度を確実に一定にするために、透過流量の約10倍の清掃用の流れが使用され、かつ清掃用の流れは供給濃度を決定するために監視される。単一気体による測定については、セルは、各実験の開始時に、短時間、清掃される。

【0052】熔融プレスされた膜材は、型の中にポリマーを置きガラス転位温度(Tg)より約20deg高い温度で加熱することにより作られる。この温度に達すると、膜の直径12.5cmに対して50トンまでの圧力をこれに5分間加え、そしてこれを解除することによりポリマーが作られる。このとき、型は直径12.5cmに対して40トンの圧力下でゆっくりと室温に冷却される。得られた厚い粉体は、アルミニウム箔で覆われた平板の中心に移送される。その上に別のアルミニウム被覆の平板が隙間なしに取り付けられる。この2個の板は、熔融プレス\*

表 VI

気体	透過率
O <sub>2</sub> *	3.6 Barrer

\*結果は単一気体及び2成分混合気体についてのデータの平均である。

【0060】この結果は、米国特許第3308107号

内で最小圧力下でTgより100deg高い温度に加熱され、その後、圧力が40トン/直径12.5cmに上げられ、試料は10分間加圧される。次に、試料は圧力下でゆっくりと室温に冷却され、アルミニウム箔が注意深く剥がされる。

【0053】鋳造膜は、FC-75溶剤内のポリマー溶液より作られる。溶液は50-60℃に加熱され、3ミクロンのフィルターで濾過される。濾過された溶液は清浄なガラス上で鋳造され、ダストのない環境内で周囲温度で冷却される。膜はオープン内において80℃で少なくとも2時間、次いでオープン内において110℃で一晩さらに乾燥される。

【0054】膜は、ガラス転位温度240℃のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソール及びテトラフルオロエチレンのジポリマーより、上述の方法を使用してFC-75内の2.5%溶液より溶液鋳造し、110℃で12時間加熱することにより形成された。得られた膜材は厚さ20ミクロンであった。

【0055】透過セルに供給された混合気体は次の組成であった。即ち、N<sub>2</sub>が78.25%、O<sub>2</sub>が20.67%、残りは気体フルオロカーボンである。

【0056】別の実験の詳細及び得られた結果が表Vに与えられる。測定は、20℃において定常状態で、かつ断りのない限り次の例の状態で行なわれた。

【0057】

【表4】

表 V

圧力(kPa)	透過率(Barrer)		選択率 O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
700	242	114	2.1
445	263	112	2.4

この結果は、別の気体の存在の際の選択率及び大きな流れを示す。

実施例VI

ポリ-[ペルフルオロ(2-ジメチレン-4-メチル-1,3-ジオクソール)]即ち前述の米国特許第3308107号のポリマーより形成された膜材が、25℃において、体積法を用いて透過率を試験された。

【0058】別の実験の詳細及び得られた結果は表VIに与えられる。

【0059】

【表5】

気体	透過率
N <sub>2</sub> *	1.0 Barrer

のポリマーの気体に対する透過率がこの例に上述されたように測定されたものよりも低く、特にホモポリマーから形成された膜材と比較してかなり低いことを示す。

## 【0061】実施例VII

ペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールのホモポリマーの膜材が実施例Vに説明された溶剤鋳造技術を使用して作られた。膜厚は33ミクロンであった。これは供給圧力790kPaの合成空気及び単一気体を使用して透過率が試験された。

【0062】得られた結果は表VIIに与えられる。

【0063】

【表6】

表 VII

気体	透過率(24℃)
He	3600 Barrer
H <sub>2</sub>	3300 Barrer
O <sub>2</sub> (空気供給)	1540 Barrer
N <sub>2</sub> (空気供給)	810 Barrer
N <sub>2</sub>	830 Barrer

水素及びヘリウムの透過率は、ポリトリメチルシリルプロピンを除いて、これらの気体で測定された最高である。

表 VIII

供給空気の圧力	O <sub>2</sub> 流束(Barrer)	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 選択率
270	1500	1.95
450	1560	2.0
620	1610	2.0
790	1620	2.0
960	1610	1.95
1140	1610	1.95
1480	1610	1.95
1830	1560	1.9
2170	1550	1.9

この結果、膜材に加わる部分圧力は膜材を通過する酸素及び窒素の透過率には少しも影響しないことが示された。

【0068】本発明の実施態様につき説明すれば次の通りである。

【0069】1. 多孔性支持体上のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーのフィルム又は塗膜を備えた薄膜材を備え、前記薄膜材が少なくとも1.4:1の酸素/窒素選択率を示す移動式燃焼機関用の空気取入れシステム。

【0070】2. 薄膜材が空気供給部と透過部とを有し、前記透過部が移動式燃焼機関の燃焼区域と連通するようにされた上記1の空気取入れシステム。

【0071】3. 薄膜材が100 Barrerを越す酸素流束を有する上記1又は上記2の空気取入れシステム。

【0072】4. 薄膜材が500 Barrerを越す酸素流束を有する上記1又は上記2の空気取入れシステム。

【0073】5. 窒素を越える酸素の選択率が少なくとも1.7:1である上記1-4のいずれかの空気取入れシステム。

【0074】8. 薄膜材が多数の中空繊維の形式である

\*る。しかし、後者のポリマーは不安定な気体輸送特性を有することが知られている。例えば米国特許第4859215号参照。

【0064】更に、混合気体試験における窒素の透過率は単一気体試験における窒素の透過率と同様であり、ポリマーの透過経路に対して一緒に透過する酸素と窒素の分子間、又は成分間には測定可能な相互作用はなかったことを示す。

【0065】実施例VIII

10 実施例VIIの膜材が広範囲の供給圧力にわたって空気分離で試験され、ペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールのホモポリマーを通過する永久気体の透過率に対する圧力の影響を測定した。

【0066】結果は表VIIに与えられる。

【0067】

【表7】

30 上記1-4のいずれかの空気取入れシステム。

【0075】7. 薄膜材が複合膜材の形式である上記1-6のいずれかの空気取入れシステム。

【0076】8. 空気取入れシステムが繊維の内部と連絡された上記1-6のいずれかの空気取入れシステム。

【0077】9. 空気取入れシステムが繊維の外部と連絡された上記1-6のいずれかの空気取入れシステム。

【0078】10. 移動式燃焼機関の燃焼区域に酸素富化空気を提供するようにされた上記1-9のいずれかの空気取入れシステム。

40 【0079】11. 移動式燃焼機関の燃焼区域に酸素減損空気を提供するようにされた上記1-9のいずれかの空気取入れシステム。

【0080】12. 燃焼区域及び燃焼区域のための空気取入れシステムを備えた移動式燃焼機関にして、空気取入れシステムが多孔質支持体上のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーのフィルム又は塗膜を備えた酸素富化薄膜材を備え、前記薄膜材が少なくとも1.4:1の酸素/窒素選択率を示し、前記薄膜材が空気供給部と透過部とを有し透過部と供給部の一方が燃焼区域に連通している移動式燃焼機関。

13

【0081】13. 薄膜材が100 Barrerを越す酸素流束を有する上記12の移動式燃焼機関。

【0082】14. 薄膜材が500 Barrerを越す酸素流束を有する上記12の移動式燃焼機関。

【0083】15. 窒素を越える酸素の選択率が少なくとも1.7:1である上記12-14のいずれかの移動式燃焼機関。

【0084】16. 薄膜材が多数の中空繊維の形式である上記12-15のいずれかの移動式燃焼機関。

【0085】17. 薄膜材が複合膜材である上記12-16のいずれかの移動式燃焼機関。

【0086】18. 空気取入れシステムが繊維の内部に連絡される上記12-15のいずれかの移動式燃焼機関。

【0087】19. 空気取入れシステムが繊維の外部に連絡される上記12-15のいずれかの移動式燃焼機関。

【0088】20. 薄膜材の透過部が燃焼区域と連通する上記12-19のいずれかの移動式燃焼機関。

【0089】21. 薄膜材の供給部が燃焼区域と連通する上記12-19のいずれかの移動式燃焼機関。

【0090】22. 燃焼区域と燃焼区域のための空気取入れシステムとを有する移動式燃焼機関の運転方法にして、空気の酸素富化された部分を薄膜材の透過側に薄膜材透過させる方式で空気取入れシステム内の酸素富化膜の供給側に空気を供給すること、及び次いで透過側と供

14

給側の一方から移動式燃焼機関の燃焼区域に空気を供給することを含み、酸素富化膜は多孔質支持体上のペルフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソールの非晶質ポリマーのフィルム又は塗膜を備え、前記膜は少なくとも1.4:1の酸素/窒素選択率を示す方法。

【0091】23. 薄膜材が100 Barrerを越える酸素流束を有する上記22の方法。

【0092】24. 薄膜材が中空繊維の形式である上記22又は上記23の方法。

【0093】25. 薄膜材が複合膜の形式である上記22又は上記23の方法。

【0094】26. 透過部が負圧下にある上記22-25のいずれかの方法。

【0095】27. 空気取入れシステムが繊維の内部に連絡された上記22-24のいずれかの方法。

【0096】28. 空気取入れシステムが繊維の外部に連絡された上記22-24のいずれかの方法。

【0097】29. 薄膜材の透過側からの空気が燃焼区域に供給される上記22-28のいずれかの方法。

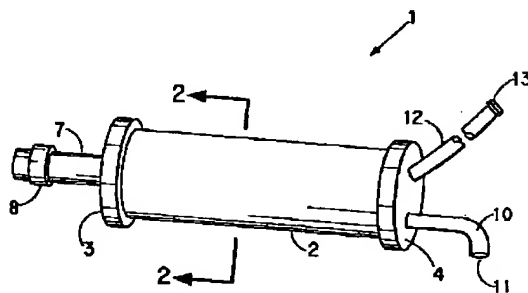
【0098】30. 薄膜材の供給側からの空気が燃焼区域に供給される上記22-28のいずれかの方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の空気取入れシステムの図式的表示である。

【図2】図1の空気取入れシステムの線2-2を通る断面の図式的表示である。

【図1】



【図2】

